

Treatment of crude product from ethylene oligomerisation, e.g. for the production of hexene-1, involves addition of amine, alcohol or acid, e.g. 2-ethyl-hexanoic acid, to eliminate catalyst before distillation

Publication number: FR2857964

Publication date: 2005-01-28

Inventor: FAVRE FREDERIC; FORESTIERE ALAIN; SAUSSINE LUCIEN

Applicant: INST FRANCAIS DU PETROLE (FR)

Classification:

- International: C07C2/10; C07C2/30; C07C2/32; C07C7/148; C07C2/00; C07C7/00; (IPC1-7): C07C2/30; C07C7/00; C07C11/107

- European: C07C2/10; C07C2/30; C07C2/32; C07C7/148F; C07C7/148F2

Application number: FR20030009201 20030725

Priority number(s): FR20030009201 20030725

Report a data error here

Abstract of FR2857964

A method (M1) for working up the crude product from the oligomerisation of ethylene involves treatment with compound(s) (I) containing at least one amine function and/or alcohol function and/or acid function. - Independent claims are also included for - (1) a method (M2) for the production of light alpha -olefins by the oligomerisation of ethylene followed by treatment of the crude product as above - (2) a method (M3) for the production of hex-1-ene by trimerisation of ethylene followed by treatment of the crude product as above.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) Nº de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) Nº d'enregistrement national : **03 09201**

(51) Int Cl⁷ : C 07 C 2/30, C 07 C 11/107, 7/00

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 25.07.03.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 28.01.05 Bulletin 05/04.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

(72) Inventeur(s) : FAVRE FREDERIC, FORESTIERE
ALAIN et SAUSSINE LUCIEN.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) :

(54) PROCEDE AMELIORE DE PRODUCTION D'OLEFINES-ALPHA LEGERES EN PARTICULIER D'HEXENE-1,
PAR OLIGOMERISATION DE L'ETHYLENE.

(57) Dans un procédé de production d'oléfines- α légères,
par exemple l'hex-1-ène, par oligomérisation de l'éthylène
utilisant un catalyseur lui-même obtenu par mélange d'au
moins un composé de chrome avec au moins un composé
organique choisi dans la classe des phénols, au moins un
composé aryloxy ou alkoxy du magnésium et au moins un
composé alkylaluminium, chloré ou non, bromé ou non, on
améliore la pureté du produit visé par neutralisation chimique
du catalyseur en aval du réacteur d'oligomérisation au
moyen d'une amine, d'un alcool ou d'un acide.

FR 2 857 964 - A1



L'invention concerne l'oligomérisation de l'éthylène, en particulier la trimérisation de l'éthylène en hexène-1.

L'objet de la présente invention est l'amélioration des performances d'un procédé de production d'oléfines- α légères par l'obtention d'une pureté accrue des oléfines- α grâce à la neutralisation, en sortie de réacteur, du catalyseur d'oligomérisation de l'éthylène en oléfines- α .

Le brevet FR-B-2 802 833 décrit notamment une composition catalytique obtenue par mélange :

- d'au moins un composé de chrome ;
- 10 - avec au moins un composé aryloxy d'un élément M choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, de formule générale $M(RO)_{2-n}X_n$ dans laquelle RO est un radical aryloxy contenant de 6 à 80 atomes de carbone, X est un halogène ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone, et n est un
- 15 nombre entier qui peut prendre les valeurs entières de 0 à 2 ; et
- avec au moins un composé d'aluminium choisi dans le groupe formé par les tris(hydrocarbyle)aluminums et les composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylealuminium, répondant à la formule générale $AlR'_{3-m}Y_{3-m}$ dans laquelle R' est un radical hydrocarbyle comprenant de 1 à 6 atomes de
- 20 carbone, Y est un atome de chlore ou de brome et m est un nombre de 1 à 3, et les aluminoxanes.

Ce catalyseur est obtenu plus particulièrement par mélange d'un composé de chrome, tel que par exemple le tris(éthyl-2-hexanoate) de chrome, un composé aryloxy, alkoxy ou alkyl d'un élément M choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, tel que par exemple le butyl-octyl-magnésium et d'un composé alkylaluminium, tel que par exemple le tris(éthyl)aluminium.

On sait aussi qu'une telle composition catalytique peut comprendre en outre un composé organique de la classe des phénols, tel que par exemple le diphényl-2-6-phénol ou le tertio-butyl-2-phényl-6-phénol.

Le procédé qui fait l'objet de la présente invention repose sur une méthode spécifique de neutralisation des catalyseurs d'oligomérisation tels que ceux décrits précédemment.

Dans la pratique industrielle d'un procédé de pétrochimie, se pose le problème de la récupération sélective de certains produits de la réaction mise en œuvre, tels qu'ils sont en sortie de la section réactionnelle. En particulier, il faut veiller à ce que les processus de purification en aval du réacteur ne dégradent 5 pas la pureté, et donc la valeur, du (ou des) produit(s) recherché(s).

Dans le cas de l'oligomérisation de l'éthylène, les produits recherchés industriellement sont généralement les oléfines linéaires dont la double liaison carbone-carbone est terminale (oléfines- α).

Dans le cas de la pratique industrielle d'un procédé tel que celui décrit ici et 10 qui utilise une technique de catalyse homogène, en plus de la réaction elle-même, se pose le problème de la séparation et de l'isolement des produits recherchés à partir du mélange brut de réaction. Celui-ci contient en particulier le catalyseur qui est par principe soluble dans le milieu réactionnel. Il faut donc veiller à ce que la 15 présence de ces restes de catalyseur ne vienne pas altérer, par réaction non-contrôlée, la pureté des produits de la réaction initiale.

Dans le cas de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène, deux méthodes peuvent être mises en œuvre dans ce but :

- le catalyseur peut être éliminé avant une séparation par distillation des hydrocarbures soit par précipitation puis filtration ou centrifugation, soit 20 par extraction liquide-liquide par exemple en utilisant un traitement à l'eau ou par tout autre milieu non miscible avec les produits de réaction et susceptible de retenir le catalyseur ;
- le catalyseur peut aussi être concentré par une évaporation directe des hydrocarbures que sont l'éthylène non converti, le but-1-ène, l'hex-1-ène, l'oct-1-ène, le déc-1-ène, les oligomères supérieurs et un éventuel solvant de réaction, et qui laisse en pied de l'évaporation le catalyseur, 25 de préférence en solution mais concentré dans une fraction d'oligomères lourds et/ou de polymère sous-produits possibles de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène.

30 Quelle que soit la méthode utilisée pour isoler les produits, il a été observé dans la pratique que le contact prolongé entre les oligomères et le catalyseur dans les ballons de flash ou les rebouilleurs des colonnes de distillation provoquent des réactions secondaires telles que l'isomérisation des oléfines- α produites en oléfines internes, ou encore des réactions d'addition non contrôlées. 35 De telles réactions engendrent des produits et composés qui ne sont pas présent

en sortie de la section réactionnelle et qui nuisent à la pureté des produits recherchés.

Il a été trouvé de façon surprenante - et c'est l'objet de la présente invention - qu'il était possible de réduire de manière significative l'isomérisation en 5 oléfines internes des oléfines- α produites dans une réaction d'oligomérisation, en mettant en contact l'effluent brut d'oligomérisation, de façon contrôlée et avant tout traitement purifiant ultérieur, avec au moins un composé contenant au moins une fonction amine, et/ou au moins un composé contenant au moins une fonction alcool et/ou au moins un composé contenant au moins une fonction acide carboxylique et ce, quelle que soit la méthode utilisée pour séparer les produits.

L'invention concerne donc un procédé continu de traitement de l'effluent brut d'oligomérisation par au moins un composé contenant au moins une fonction amine, et/ou contenant au moins une fonction alcool et/ou contenant au moins une fonction acide qui permet d'améliorer le rendement en oléfines- α .

15 Pour des raisons pratiques, il est souhaitable que la tension de vapeur du composé de traitement de l'effluent brut d'oligomérisation soit faible de manière à ne pas contaminer de façon appréciable les oléfines- α désirées et le (ou les) solvant(s) de réaction durant leur distillation et/ou leur rectification avant recyclage éventuel.

20 Les composés utilisables sont de préférence la laurylamine, la tridecylamine, l'éthyl-2-hexanol, l'éthylène glycol, les propanediols, les butanediols et l'acide éthyl-2-hexanoïque.

Le réactif de traitement de l'effluent brut d'oligomérisation, pur ou en 25 solution dans un solvant, est de préférence ajouté à une température proche de celle à laquelle a lieu la réaction d'oligomérisation, c'est-à-dire entre 20 et 180 °C et de préférence entre 40 et 150 °C, ou encore à une température différente, 20 à 30 degrés en plus ou en moins par rapport à la température de réaction effectuée en amont.

30 Cette addition s'effectue au travers de tout moyen connu de l'homme du métier permettant de mélanger deux liquides dans une zone dont l'agitation et le temps de résidence sont suffisants pour permettre à la réaction de neutralisation de s'effectuer.

La quantité de composé de traitement de l'effluent brut d'oligomérisation ajoutée est telle que le rapport molaire entre composé de traitement de l'effluent

brut d'oligomérisation et le composé d'aluminium contenu dans le mélange réactionnel soit compris entre 1:1 et 20:1, et de préférence entre 1,5:1 et 10:1.

La séparation des produits de réaction et des restes du catalyseur est normalement réalisée après adjonction du composé de traitement de l'effluent brut d'oligomérisation. Elle peut être réalisée de deux façons :

- 5 - par élimination du catalyseur avant distillation des hydrocarbures, soit par précipitation et filtration ou centrifugation, soit par extraction biphasique par exemple par de l'eau ; ou
- 10 - par distillation directe des hydrocarbures, éthylène non converti, but-1-ène, hex-1-ène, oct-1-ène, déc-1-ène et oligomères supérieurs, qui laisse en pied de distillation le catalyseur, toujours soluble mais concentré dans une fraction d'oligomères lourds et les polymères, éventuels sous-produits de la réaction.

15 Les exemples suivants de traitement de l'effluent brut d'oligomérisation illustrent l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLE 1 (comparatif)

Dans un réacteur en verre de 100 ml, supportant la pression et placé sous atmosphère inerte, on transfère à l'abri de l'humidité les éléments constitutifs d'un catalyseur d'oligomérisation de l'éthylène : 0,1 mmole de tris (éthyl-2-hexanoate) 20 de chrome, 0,1 mmole de bis(2,6-diphénylphénoxy)magnésium et 0,3 mmole de triéthyl aluminium dans un mélange séché et désaéré de 50 ml d'un solvant, par exemple un xylène, et 18 ml d'hexènes contenant 98,8 % d'hex-1-ène.

Cette solution, représentative de l'effluent brut d'oligomérisation de l'éthylène, est portée à 180 °C durant 12 minutes.

25 Le réacteur est alors rapidement refroidi à 20 °C et les éléments constitutifs du catalyseur neutralisés à l'aide de quelques millilitres d'une solution concentrée d'acide sulfurique à 20 % en poids.

30 La teneur en hex-1-ène des hexènes est alors analysée par chromatographie en phase gazeuse. Elle est de 85,9 % en poids d'hex-1-ène. Ce qui démontre la perte de pureté provoquée par la réaction non contrôlée du catalyseur et de l'hex-1-ène.

EXEMPLE 2

Le mode opératoire décrit dans l'Exemple 1 est utilisé pour préparer une solution identique, représentative de l'effluent brut d'oligomérisation de l'éthylène.

On y ajoute 0,6 mmole de dodécyamine (rapport molaire amine / 5 aluminium = 2).

Cette solution est portée à 180 °C durant 12 minutes.

Le réacteur est alors rapidement refroidi à 20 °C et les éléments constitutifs du catalyseur neutralisés à l'aide de quelques millilitres d'une solution concentrée d'acide sulfurique à 20 % en poids.

10 La teneur en hex-1-ène des hexènes est alors analysée par chromatographie en phase gazeuse. Elle est de 98,0 % en poids d'hex-1-ène. Cela démontre que l'adjonction d'amine a permis de limiter la dégradation de la pureté en l'hex-1-ène, toute autre chose égale par ailleurs.

EXEMPLE 3

15 Le mode opératoire décrit dans l'Exemple 1 est utilisé pour préparer une solution identique, représentative de l'effluent brut d'oligomérisation de l'éthylène.

On y ajoute 0,6 mmole d'éthyl-2-hexanol (rapport molaire alcool / aluminium = 2).

Cette solution est portée à 180 °C durant 12 minutes.

20 Le réacteur est alors rapidement refroidi à 20 °C et les éléments constitutifs du catalyseur neutralisés à l'aide de quelques millilitres d'une solution concentrée d'acide sulfurique à 20 % en poids.

25 La teneur en hex-1-ène des hexènes est alors analysée par chromatographie en phase gazeuse. Elle est de 98,7 % en poids d'hex-1-ène. On constate que cet alcool permet également de limiter la dégradation de la pureté en hex-1-ène, ceci de façon plus efficace que l'amine utilisée dans l'Exemple 2.

EXEMPLE 4

Le mode opératoire décrit dans l'Exemple 1 est utilisé pour préparer une solution identique, représentative de l'effluent brut d'oligomérisation de l'éthylène.

On y ajoute 0,6 mmole d'acide éthyl-2-hexanoïque (rapport molaire acide/aluminium = 2).

Cette solution est portée à 180 °C durant 12 minutes.

Le réacteur est alors rapidement refroidi à 20 °C et les éléments constitutifs 5 du catalyseur neutralisés à l'aide de quelques millilitres d'une solution concentrée d'acide sulfurique, 20 % en poids.

La teneur en hex-1-ène des hexènes est alors analysée par chromatographie en phase gazeuse. Elle est de 98,8 % en poids d'hex-1-ène. On 10 constate que cet acide permet également de limiter la dégradation de la pureté en hex-1-ène, ceci de façon plus efficace que l'amine et l'alcool utilisés respectivement dans les Exemples 2 et 3.

EXEMPLE 5 (comparatif)

La réaction d'oligomérisation de l'éthylène est réalisée dans une unité pilote fonctionnant en continu, et comprenant un réacteur biphasique liquide-gaz 15 parfaitement agité d'un volume total de 3 litres, opérant avec un contrôle de niveau à 2,0 litres liquide. Dans ce réacteur, dont la température est régulée à 135 °C au moyen d'une circulation extérieure d'huile, et dont la pression est maintenue à 40 MPa grâce à une vanne de détente située sur la ligne d'alimentation du réacteur en éthylène, on injecte en continu 16 g/h d'une solution 20 de tris(éthyl-2-hexanoate) de chrome 0,13 % en poids dans un xylène séché et désaérément, une solution de bis(tertiobutyl-2-phényl-6-phénoxy)magnésium 0,27 % en poids dans un xylène séché et désaérément, ainsi qu'une solution de triéthylaluminium 0,83 % en poids dans un xylène séché et désaérément. Dans ces 25 conditions, le débit d'éthylène à l'entrée du réacteur est asservi à la pression du réacteur et s'établit à 300 g/h.

L'effluent du réacteur soutiré sous contrôle de niveau traverse une zone de flash puis, la fraction flashée est envoyée à une colonne de stabilisation et la fraction non-flashée est collectée dans un pot de recette.

L'analyse de la recette liquide montre, après refroidissement, que la 30 fraction C₆ formée par la réaction d'oligomérisation possède une teneur en hex-1-ène de 98,7 % en poids.

EXEMPLE 6

La réaction d'oligomérisation de l'éthylène est réalisée dans une unité pilote fonctionnant en continu, et comprenant un réacteur biphasique liquide-gaz parfaitement agité d'un volume total de 3 litres, opérant avec un contrôle de niveau à 2,0 litres liquide. Dans ce réacteur, dont la température est régulée à 135 °C au moyen d'une circulation extérieure d'huile, et dont la pression est maintenue à 40 MPa grâce à une vanne de détente située sur la ligne d'alimentation du réacteur en éthylène, on injecte en continu 16 g/h d'une solution de tris(éthyl-2-hexanoate) de chrome 0,13 % en poids dans un xylène séché et désaéré, une solution de bis(tertiobutyl-2-phényl-6-phénoxy)magnésium 0,27 % en poids dans un xylène séché et désaéré, ainsi qu'une solution de triéthylaluminium 0,83 % en poids dans un xylène séché et désaéré. Dans ces conditions, le débit d'éthylène à l'entrée du réacteur est asservi au à la pression du réacteur et s'établit à 300 g/h.

15 A la sortie du réacteur, on injecte en ligne, en continu, 3,1 g/h une solution d'éthyl-2-hexanol à 0,86 % en poids dans un xylène séché et désaéré.

L'effluent du réacteur soutiré sous contrôle de niveau traverse une zone de flash, puis la fraction flashée est envoyée à une colonne de stabilisation et la fraction non-flashée est collectée dans un pot de recette.

20 L'analyse de la recette liquide montre que les hexènes formés durant la réaction d'oligomérisation ont une teneur en hex-1-ène de 99,5 % en poids

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de l'effluent brut d'une réaction d'oligomérisation de l'éthylène par au moins un composé contenant au moins une fonction amine, et/ou contenant au moins une fonction alcool et/ou contenant au moins une fonction acide.
5
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que, la réaction d'oligomérisation étant effectuée à une température de 20 à 180 °C, le réactif de traitement de l'effluent brut d'oligomérisation, pur ou en solution dans un solvant, est ajouté à l'effluent à la même température.
- 10 3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que, la réaction d'oligomérisation étant effectuée à une température de 20 à 180 °C, le réactif de traitement de l'effluent brut d'oligomérisation, pur ou en solution dans un solvant, est ajouté à l'effluent à une température différente, 20 à 30 °C en plus ou en moins par rapport à la température de réaction.
- 15 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la quantité de composé de traitement de l'effluent brut d'oligomérisation ajoutée est telle que le rapport molaire entre composé de traitement de l'effluent brut d'oligomérisation et le composé d'aluminium contenu dans le mélange réactionnel soit compris entre 1:1 et 20:1.
- 20 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la quantité de composé de traitement de l'effluent brut d'oligomérisation ajoutée est telle que le rapport molaire entre composé de traitement de l'effluent brut d'oligomérisation et le composé d'aluminium contenu dans le mélange réactionnel soit compris entre 1,5:1 et 10:1.
- 25 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le composé de traitement de l'effluent brut d'oligomérisation est choisi parmi la laurylamine, la tridécyamine, l'éthyl-2-hexanol, l'éthylèneglycol, les propane-diols, les butanediols et l'acide éthyl-2-hexanoïque.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le catalyseur est obtenu par mélange d'au moins un composé de chrome avec au moins un composé organique choisi dans la classe des phénols, au moins un composé aryloxy ou alkoxy du magnésium et au moins un composé alkylaluminium, chloré ou non, bromé ou non.

5

8. Procédé de production d'oléfines- α légères par oligomérisation de l'éthylène caractérisé en ce qu'il comprend le traitement de l'effluent de la réaction par un procédé selon l'une des revendications 1 à 7.

10

9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce qu'il comprend une étape de séparation des produits de réaction et des restes du catalyseur, réalisée après adjonction du composé de traitement de l'effluent brut d'oligomérisation par élimination du catalyseur avant distillation des hydrocarbures, soit par précipitation et filtration ou centrifugation, soit par extraction biphasique.

15

10. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce qu'il comprend une étape de séparation des produits de réaction et des restes du catalyseur, réalisée après adjonction du composé de traitement de l'effluent brut d'oligomérisation par distillation directe des hydrocarbures, éthylène non converti, but-1-ène, hex-1-ène, oct-1-ène, déc-1-ène et oligomères supérieurs, qui laisse en pied de distillation le catalyseur, toujours soluble mais concentré dans une fraction d'oligomères lourds et les polymères, éventuels sous-produits de la réaction.

20

11. Procédé de production d'hex-1-ène par trimérisation de l'éthylène, caractérisé en ce que l'on traite l'effluent de la réaction par un procédé selon l'une des revendications 1 à 7.

12. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce qu'il comprend une étape de séparation des produits de réaction et des restes du catalyseur, réalisée après adjonction du composé de traitement de l'effluent brut d'oligomérisation par élimination du catalyseur avant distillation des hydrocarbures, soit par précipitation et filtration ou centrifugation, soit par extraction biphasique.

25

13. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce qu'il comprend une étape de séparation des produits de réaction et des restes du catalyseur, réalisée après adjonction du composé de traitement de l'effluent brut d'oligomérisation par distillation directe des hydrocarbures, éthylène non converti, but-1-ène,

30

hex-1-ène, oct-1-ène, déc-1-ène et oligomères supérieurs, qui laisse en pied de distillation le catalyseur, toujours soluble mais concentré dans une fraction d'oligomères lourds et les polymères, éventuels sous-produits de la réaction.


**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 638746
FR 0309201

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 715 154 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 21 juillet 1995 (1995-07-21) *page 1, lignes 1-6; page 3, lignes 21-34; page 4, lignes 1-6; exemples et revendications*	1-5,9-13	C07C2/30 C07C11/107 C07C7/00
D,A	FR 2 802 833 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 29 juin 2001 (2001-06-29) *page 1, lignes 29-34; page 5, lignes 8-21; exemples et revendications*	1-13	
A	US 5 856 612 A (NAKAMURA HIROFUMI ET AL) 5 janvier 1999 (1999-01-05) * colonne 3 - colonne 4; revendications *	1-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL7)
			C07C B01J
1	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
	2 mars 2004	Chouly, J	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrête-plan technologique O : divulgalion non-érite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0309201 FA 638746

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **02-03-2004**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2715154	A	21-07-1995		FR 2715154 A1 CA 2156843 A1 CN 1122130 A ,B DE 69502136 D1 DE 69502136 T2 EP 0689528 A1 WO 9519332 A1 JP 8507553 T US 5811619 A	21-07-1995 20-07-1995 08-05-1996 28-05-1998 13-08-1998 03-01-1996 20-07-1995 13-08-1996 22-09-1998
FR 2802833	A	29-06-2001		FR 2802833 A1 DE 60005123 D1 EP 1110930 A1 JP 2001219071 A US 2001023281 A1	29-06-2001 16-10-2003 27-06-2001 14-08-2001 20-09-2001
US 5856612	A	05-01-1999		CN 1182729 A DE 19703669 A1 JP 9268136 A JP 10101724 A JP 10109946 A	27-05-1998 07-08-1997 14-10-1997 21-04-1998 28-04-1998